

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-262892

(P2000-262892A)

(43)公開日 平成12年9月26日(2000.9.26)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード*(参考) |
|--------------------------|------|---------------|-------------|
| B 0 1 J 20/22 | | B 0 1 J 20/22 | B 3 L 0 9 3 |
| 20/02 | | 20/02 | C 4 G 0 6 6 |
| 20/34 | | 20/34 | H 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 L 1/02 | | C 0 8 L 1/02 | |
| 33/26 | | 33/26 | |

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-76667

(22)出願日 平成11年3月19日(1999.3.19)

(71)出願人 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72)発明者 稲垣 孝治

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(72)発明者 漆原 勝

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

(74)代理人 100079142

弁理士 高橋 祥泰 (外1名)

最終頁に続く

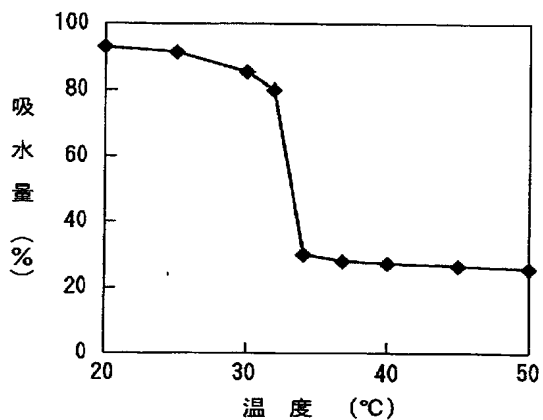
(54)【発明の名称】 吸着剤及び車両用空調装置

(57)【要約】

【課題】 低湿度での吸水効率が高く、効率よく水の吸脱着を行うことができる、吸着剤及びその製造方法、並びにこれを用いた車両用空調装置を提供する。

【解決手段】 加熱されることにより水を脱離させ、冷却されることにより水を吸着させる吸着剤である。吸着剤は、温度変化によってゾルゲル相転移を生じ得る有機物と、三次元ネットワーク構造を有する無機物とからなる多孔質複合体である。無機物の三次元ネットワーク構造の中に、有機物が分散している。

(図1)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 加熱されることにより水を脱離させ、冷却されることにより水を吸着させる吸着剤であって、該吸着剤は、温度変化によってゾルーゲル相転移を生じ得る有機物と、三次元ネットワーク構造を有する無機物とからなる多孔質複合体であって、上記無機物の三次元ネットワーク構造の中に上記有機物が分散していることを特徴とする吸着剤。

【請求項 2】 請求項 1 において、上記有機物は、分子内に親水基と疎水基とを有するポリマーであることを特徴とする吸着剤。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 において、上記有機物は架橋重合体であることを特徴とする吸着剤。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 項において、上記有機物は、ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）、ポリ（N-tert-ブチルアクリルアミド）、ポリ（N,N-ジメチルアクリルアミド）、ポリ（N,N-ジエチルアクリルアミド）、ポリエチレングリコール、セルロース、若しくはポリメチルビニルエーテルからなる重合体、または該重合体のいずれか 1 種以上を架橋させてなる架橋重合体から選ばれる 1 種または 2 種以上からなることを特徴とする吸着剤。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 項において、上記無機物は、シリカ（ SiO_2 ）、アルミナ（ Al_2O_3 ）、チタニア（ TiO_2 ）、またはジルコニア（ ZrO_2 ）から選ばれる 1 種または 2 種以上からなることを特徴とする吸着剤。

【請求項 6】 無機物の三次元ネットワーク構造の中にあって、温度変化によってゾルーゲル相転移を生じ得る有機物と、溶媒抽出可能な有機物とを相溶させて、上記無機物と上記ゾルーゲル相転移を生じ得る有機物と上記溶媒抽出可能な有機物とからなる複合体を得る工程と、上記複合体から上記溶媒抽出可能な有機物を溶媒抽出して上記複合体を多孔質体とする工程とからなることを特徴とする吸着剤の製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 において、上記複合体を得る工程において、上記無機物及び上記溶媒抽出可能な有機物の存在下で、ゾルーゲル相転移を生じ得る有機物となり得る未架橋物質を架橋させることを特徴とする吸着剤の製造方法。

【請求項 8】 吸着剤を設けた吸着コアと、該吸着コアの温度を制御するための温度調節機構と、蒸発凝縮器と、室内熱交換器と、上記吸着コアと上記蒸発凝縮器との間に水を循環させる連通部と、上記蒸発凝縮器と上記室内熱交換器との間に熱交換流体を循環させる循環路とからなり、上記吸着剤は、加熱されることにより水を脱離させ、冷却されることにより水を吸着させる性質を有し、上記蒸発凝縮器は、上記吸着コアによって水が吸着されるときに水を蒸発させ、上記吸着コアによって水が脱離するときに水を凝縮させ、上記熱交換流体は、上記

蒸発凝縮器において水の蒸発により蒸発潜熱を奪われることにより冷却され、上記室内熱交換器において車室内空気と熱交換を行う車両用空調装置であって、上記吸着剤は、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の吸着剤であることを特徴とする車両用空調装置。

【請求項 9】 吸着剤を設けた吸着コアと、該吸着コアの温度を制御するための温度調節機構と、蒸発凝縮器と、室内熱交換器と、吸着コアと蒸発凝縮器との間に水を循環させる連通部と、蒸発凝縮器と室内熱交換器との間に熱交換流体を循環させる流通路とからなり、上記吸着剤は、加熱されることにより水を脱離させ、冷却されることにより水を吸着させる性質を有し、上記蒸発凝縮器は、上記吸着コアによって水が吸着されるときに水を蒸発させ、上記吸着コアによって水が脱離するときに水を凝縮させ、上記熱交換流体は、上記蒸発凝縮器において水の蒸発により蒸発潜熱を奪われることにより冷却され、上記室内熱交換器において車室内空気と熱交換を行う車両用空調装置であって、上記吸着剤は、請求項 6 または 7 の一方に記載の製造方法により製造された吸着剤であることを特徴とする車両用空調装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、冷却、加熱されることにより吸着剤が水を吸着、脱着することを利用した、吸着剤及びその製造方法、並びにこれを用いた車両用空調装置に関する。

【0002】

【従来技術】 従来より、吸着式冷凍装置としては、冷却時に水を吸着し、加熱されると水を脱離させる吸着剤を有する吸着コアと、水を蒸発、凝縮させる蒸発凝縮器とを設けたものが知られている。このような冷凍装置では、吸着コアによって水が吸着されると、蒸発凝縮器にて水が蒸発する。この際、蒸発凝縮器において水と熱交換されて冷却された熱交換流体を、他の部分に配設した室内熱交換器に循環させることによって、室内の空気を冷却することができる。

【0003】 また、水が吸着した吸着コアは加熱され、水を脱離させることによって再生される。この際、脱離された水は蒸発凝縮器において凝縮される。このような吸着式冷凍装置を車両などに搭載する場合、吸着コアから水を脱離させる際の加熱源としては、例えばエンジン冷却水（約 90℃ 程度）が用いられる。

【0004】 一方、吸着コアを冷却し、水を吸着させる際の吸熱源としては、例えば、室外熱交換器において冷却されたエンジン冷却水（約 30℃ 程度）や、別に設けられた蒸気圧縮式冷凍サイクルの低圧側水（例えば 20～25℃ 程度）によって冷却された熱交換流体などが用いられる。そのため、上述した吸着式冷凍装置を車両用空調装置に適用する場合、吸着剤付近の相対湿度が 0.08～0.30 となる範囲で水の脱離・吸着が行われ

る。

【0005】従来、上記吸着式冷凍装置に用いられる吸着剤としては、例えば、酸化珪素を焼成させて得られるシリカゲルなどが用いられていた。

【0006】

【解決しようとする課題】しかしながら、シリカゲルは、細孔径が広い範囲にわたって一様に分布しており、特に小さい細孔径（2 nm以下）の占める細孔容積が少ない。このため、シリカゲルを吸水材として用いる場合には、低湿度での吸水効率が悪い。また、ゼオライトは、細孔径が比較的小さく、均一であるが、水との相互作用が大きいため、脱水に多くの熱量を必要とする。このような理由から、ゼオライトを吸水材として用いる場合には、水の吸脱着効率が非常に低くなる。また、ゼオライトを水冷媒用エアコンディショナーの吸水材として使用する場合には、製品の体格が大きくなり、用途が限定される。

【0007】本発明はかかる従来の問題点に鑑み、低湿度での吸水効率がよく、効率よく水の吸脱着を行うことができる、吸着剤及びその製造方法、並びにこれを用いた車両用空調装置を提供しようとするものである。

【0008】

【課題の解決手段】本発明は、請求項1記載のように、加熱されることにより水を脱離させ、冷却されることにより水を吸着させる吸着剤であって、該吸着剤は、温度変化によってゾルーゲル相転移を生じ得る有機物と、三次元ネットワーク構造を有する無機物とからなる多孔質複合体であって、上記無機物の三次元ネットワーク構造の中に上記有機物が分散していることを特徴とする吸着剤である。

【0009】本発明の作用及び効果について説明する。本発明の吸着剤は、多孔質複合体であり、毛管凝縮とゾルーゲル相転移との併用により水を吸着、脱離する。吸着剤のゾルーゲル相転移は、温度変化により生じる。ここに「温度変化によるゾルーゲル相転移」とは、相転移温度よりも温度が高い場合にはゾルに、低い場合にはゲルに変化することをいう。この現象に伴ない、吸着剤が、低温において水を吸着して膨潤し、高温において水を脱離して収縮する現象が生じる。この水の吸着・脱離は可逆的に起こり、吸着する温度と脱離する温度との間に上記相転移温度がある。

【0010】この現象を、吸着剤としてN-イソプロピルアクリルアミドの架橋重合体を用いた場合を例にとりて説明する。図1に示すごとく、N-イソプロピルアクリルアミドの架橋重合体は、ゾルーゲル相転移温度が35℃付近にあり、それよりも低い温度（たとえば、20℃）ではゲル、高い温度（例えば40℃）ではゾルとなる。

【0011】ゾルーゲル相転移温度よりも低温で多湿の場合には、水分子が、まず毛細管現象により多孔質吸着

剤の細孔内に入っていく。このとき、多くの水分子が、細孔壁内の有機物のポリマー鎖の周りに吸着され、細孔内も水で満たされる。次に、この状態から温度を上昇させ湿度を減少させると、細孔内の水分子が脱着され、その後細孔壁内に吸着されている水分子がゾルーゲル相転移により脱離される。

【0012】このように、本発明の吸着剤は、湿度変化の毛細管現象により吸着量の差を起こす機能と、温度変化によりゾルーゲル相転移を起こす機能とを併せもっている。したがって、本発明の吸着剤は、吸着剤のゾルーゲル相転移温度よりも低い温度で且つ高い湿度の環境下において、水を吸着し、高い温度で低い湿度の環境下において水を脱離することができる。それゆえ、この2つの機能を併有する本発明の吸着剤は、2つの機能を単独で用いる場合よりも、高い吸着・脱離性能を発揮する。したがって、本発明の吸着剤は、水の吸脱着性能に優れている。

【0013】以上のように、本発明によれば、低湿度での吸水効率がよく、効率よく水の吸脱着を行うことができる吸着剤を提供することができる。

【0014】本発明の有機物は、温度変化によってゾルーゲル相転移を起こす性質を有する。かかる有機物としては、たとえば、請求項2記載のように、上記有機物は、分子内に親水基と疎水基とを有するポリマーであることが好ましい。これにより、水の吸脱着を効率よく行うことができる。

【0015】請求項3記載のように、上記有機物は架橋重合体であることが好ましい。架橋重合体は、水吸着時に溶媒和を生じて膨潤する性質を有するが、本発明においては、かかる膨潤性の架橋重合体を無機物の三次元ネットワーク構造の中に分散させている。これにより、架橋重合体は、無機物の三次元ネットワーク構造の網目を縫うようにして配置されることになる。そのため、無機物の三次元ネットワーク構造が、架橋重合体の堅固な支持体として機能し、架橋重合体を捕捉する。それゆえ、架橋重合体は無機物の上記構造から流出しない。このため、水吸着時に架橋重合体が膨潤することを極力抑制でき、フリーの架橋重合体ほどは膨潤しない。従って、吸着剤を収容する吸着コアの小型化を図ることができる。上記「架橋重合体」とは、架橋結合により重合体が互いに連結し合っているポリマーをいう。

【0016】請求項4記載のように、上記有機物は、ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）、ポリ（N-tert-ブチルアクリルアミド）、ポリ（N,N-ジメチルアクリルアミド）、ポリ（N,N-ジエチルアクリルアミド）、ポリエチレングリコール、セルロース、若しくはポリメチルビニルエーテルからなる重合体、または該重合体のいずれか1種以上を架橋させてなる架橋重合体から選ばれる1種または2種以上からなることが好ましい。これにより、水の吸着・脱離を効率よく行うことが

できる。また、上記有機物のゾルーゲル相転移温度は、30～60℃であることが好ましい。これにより、使用環境に適して水の吸着脱離を行うことができる。

【0017】また、上記無機物は、三次元ネットワーク構造を有することが必要である。かかる無機物としては、たとえば、請求項5記載のように、シリカ(SiO₂)、アルミナ(Al₂O₃)、チタニア(TiO₂)、またはジルコニア(ZrO₂)から選ばれる1種または2種以上を用いることができる。また、上記、「三次元ネットワーク構造」とは、三次元的に網目状の構造をもった堅牢な構造をいう。

【0018】上記吸着剤は、上記有機物と無機物とからなる多孔質複合体である。かかる多孔質複合体の細孔特性は、細孔径が1.0nm～1.5nmの範囲の細孔容積が0.20cm³/g以上であることが好ましい。これにより、水の吸着・脱離を効率よく行うことができる。

【0019】次に、上記吸着剤を製造するに当たっては、たとえば、請求項6記載のように、無機物の三次元ネットワーク構造の中において、温度変化によってゾルーゲル相転移を生じ得る有機物と、溶媒抽出可能な有機物とを相溶させて、上記無機物と上記ゾルーゲル相転移を生じ得る有機物と上記溶媒抽出可能な有機物とからなる複合体を得る工程と、上記複合体から上記溶媒抽出可能な有機物を溶媒抽出して上記複合体を多孔質体とする工程とからなることを特徴とする吸着剤の製造方法がある。

【0020】本発明においては、溶媒抽出可能な有機物、ゾルーゲル相転移を生じ得る有機物及び三次元ネットワーク構造を有する無機物を混合して3元系ハイブリッドからなる複合体を形成し、その後溶媒抽出可能な有機物を溶媒抽出で除去している。これにより、無機物の三次元ネットワーク構造の中に、ゾルーゲル相転移を生じ得る有機物を残した、多数の細孔を有する多孔質複合体を得ることができる。以上により、上記の優れた性質を有する吸着剤を製造することができる。

【0021】また、かかる溶媒抽出可能な有機物によって細孔を有する多孔質複合体を形成する方法は、製造工程中において該有機物の回収が可能となり、また、焼失させて除去する場合に比べて、無機物中の水酸基が残りやすい。そのため、その水酸基と水との水素結合が生じやすくなり、水の吸着効率が良くなる。

【0022】溶媒抽出可能な有機物としては、たとえば、ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)、ポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)、ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)、ポリ(N,N-ジエチルアクリルアミド)、ポリスチレン類、ポリ塩化ビニル、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)、またはポリ(1-ビニル-2-ピロリド

ン)から選ばれる1種または2種以上からなるものを用いることができる。これにより、水または有機溶媒による抽出が可能となる。

【0023】また、請求項7記載のように、上記複合体を得る工程において、上記無機物及び上記溶媒抽出可能な有機物の存在下で、ゾルーゲル相転移を生じ得る有機物となり得る未架橋物質を架橋させることが好ましい。上記未架橋物質を、上記無機物及び溶媒抽出可能な有機物と混合すると、無機物の三次元ネットワーク構造の中で未架橋物質と上記溶媒抽出可能な有機物とが相溶する。この状態で未架橋物質に架橋反応を起こさせると、架橋重合体が三次元ネットワーク構造の網目の中で分散した状態で形成される。このため、これらの複合体から溶媒抽出可能な有機物を除去すると、架橋重合体が、三次元ネットワーク構造に捕捉、支持されることになる。それゆえ、架橋重合体は無機物の三次元ネットワーク構造から流出せず、水吸着時に架橋重合体が膨潤することを極力抑制できる。従って、吸着剤を収容する吸着コアの小型化を図ることができる。

【0024】上記未架橋物質は、モノマーでも重合体でもよい。モノマーの場合には、無機物の三次元ネットワーク構造の中で、重合と架橋とが行われる。重合体の場合には、無機物の三次元ネットワーク構造の中で、架橋が行われる。未架橋物質としては、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)、ポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)、ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)、ポリ(N,N-ジエチルアクリルアミド)、ポリエチレングリコール、セルロース、若しくはポリメチルビニルエーテルからなる重合体がある。また、上記「未架橋物質を架橋させる」とは、架橋剤などにより重合体同士を架橋させること、または架橋剤及び重合剤などにより、モノマーを重合させるとともに重合により得られた重合体の架橋を行うことをいう。

【0025】次に、上記吸着剤を用いた車両用空調装置としては、請求項8記載のように、吸着剤を設けた吸着コアと、該吸着コアの温度を制御するための温度調節機構と、蒸発凝縮器と、室内熱交換器と、上記吸着コアと上記蒸発凝縮器との間に水を循環させる連通部と、上記蒸発凝縮器と上記室内熱交換器との間に熱交換流体を循環させる循環路とからなり、上記吸着剤は、加熱されることにより水を脱離させ、冷却されることにより水を吸着させる性質を有し、上記蒸発凝縮器は、上記吸着コアによって水が吸着されるときに水を蒸発させ、上記吸着コアによって水が脱離するときに水を凝縮させ、上記熱交換流体は、上記蒸発凝縮器において水の蒸発により蒸発潜熱を奪われることにより冷却され、上記室内熱交換器において車室内空気と熱交換を行う車両用空調装置であって、上記吸着剤は、請求項1～5のいずれか1項に記載の吸着剤であることを特徴とする車両用空調装置がある。

【0026】本車両用空調装置に設けられた吸着剤は、温度調節機構により適宜加熱、冷却が繰り返されるように制御されている。温度調節機構が吸着コアの温度を低くした場合には、吸着コア内の吸着剤は、吸着コア、連通部及び蒸発凝縮器における水を吸着する。連通部の湿度が下がり、それにともない内部気圧も下がる。これにより、蒸発凝縮器における液体の水も蒸発する。この際、蒸発凝縮器における熱交換流体が蒸発水により潜熱を奪われ冷却される。冷却された熱交換流体は、室内熱交換器に流れ、そこで車室内空気と熱交換を行い、車室内を冷房する。

【0027】一方、温度調節機構が吸着コアの温度を高くした場合には、吸着剤に吸着していた水が気化し吸着剤から脱離して、吸着剤が再生される。一方、気化した水は、連通部を介して蒸発凝縮器に流れ、そこで熱交換流体に熱を奪われて凝縮し液体の水となる。

【0028】そこで、温度調節機構により吸着コアの温度サイクルを繰り返すと、上記のごとく、吸着剤による水の吸着脱離、及びそれに対応して生じる蒸発凝縮器における水の蒸発・液化、更には水蒸発時の潜熱による熱交換流体の冷却が連続して起こる。また、熱交換器において車室内空気と熱交換を行うと、車室内が冷房される。このように、本装置によれば、温度調節機構により吸着コアの温度の高低を所定時間の間隔で繰り返すことにより、車室内の連続冷房を行うことができる。

【0029】本装置は、上記のごとく水の吸着脱離性能に優れた吸着剤を用いている。この吸着剤は、吸着コアの熱と蒸発凝縮器との間を循環する水の吸着・脱離を効率よく行う。従って、本装置によれば、一層優れた冷却効果を発揮する車両用空調装置を提供することができる。

【0030】本装置において、上記温度調節機構は、加熱源と吸熱源とを備えている。加熱源としては、例えば、エンジン冷却後のエンジン冷却水を用いることができる。また、吸熱源としては、例えば、室外で冷却した後のエンジン冷却水、冷凍サイクルを用いることができる。吸着コアは、たとえば、伝熱性の良い支持体に吸着剤を収容したものをを用いることができる。吸着コア、蒸発凝縮器、及び両者の間の水潤滑を行う連通部は、1組であってもよいが、複数組であってもよい。

【0031】温度調節機構は、吸着コア内の吸着剤の温度を、吸着剤のゾルーゲル相転移温度よりも低い温度と、高い温度との間で、温度サイクルを所定時間ごとに繰り返すようにされていることが好ましい。これにより、本発明の吸着剤の水の吸着・脱離性能を効果的に発揮でき、効率よく車室内を冷房できる。

【0032】また、1回あたりの温度サイクルの所要時間は、例えば1〜30分であることが好ましい。1分未満の場合には、吸着剤への水吸着が不十分となるため1サイクルあたりの冷房能力が低下してしまうおそれがある。

る。30分を超える場合には、単位時間あたりに得られる水の蒸発潜熱が低下するため、単位時間あたりの冷房能力が低下してしまうおそれがある。

【0033】また、上記製造方法により得た吸着剤を用いた車両用空調装置としては、たとえば、請求項9記載のように、吸着剤を設けた吸着コアと、該吸着コアの温度を制御するための温度調節機構と、蒸発凝縮器と、室内熱交換器と、吸着コアと蒸発凝縮器との間に水を循環させる連通部と、蒸発凝縮器と室内熱交換器との間に熱交換流体を循環させる流通路とからなり、上記吸着剤は、加熱されることにより水を脱離させ、冷却されることにより水を吸着させる性質を有し、上記蒸発凝縮器は、上記吸着コアによって水が吸着されるときに水を蒸発させ、上記吸着コアによって水が脱離するときに水を凝縮させ、上記熱交換流体は、上記蒸発凝縮器において水の蒸発により蒸発潜熱を奪われることにより冷却され、上記室内熱交換器において車室内空気と熱交換を行う車両用空調装置であって、上記吸着剤は、請求項6または7の一方に記載の製造方法により製造された吸着剤であることを特徴とする車両用空調装置がある。

【0034】本車両用空調装置は、上記製造方法により得た吸着剤を用いて、上記請求項8の場合と同様の装置を構成している。そのため、上記装置と同様に、車室内空気の空調を効率よく行うことができる。

【0035】また、本発明の吸着剤は、上記車両用空調装置に用いるほか、換気空気清浄装置、除湿装置などにも用いることができる。また、上記吸着剤は、これを車両用空調装置に用いる場合には、上記のゾルーゲル相転移温度は、40〜60℃とすることが好ましい。これにより、車両用空調装置における冷却を一層効率的に行なうことができる。

【0036】

【発明の実施の形態】実施形態例1

本発明の吸着剤及びこれを用いた車両用空調装置について、図2〜図3を用いて説明する。本例の吸着剤は、低温高湿時に水を吸着し高温低湿時に水を脱離する吸着剤である。吸着剤は、温度変化によってゾルーゲル相転移を生じ得る有機物と、三次元ネットワーク構造を有する無機物とからなる多孔質複合体である。無機物の三次元ネットワーク構造の中には、上記ゾルーゲル相転移を生じ得る有機物が分散している。

【0037】有機物は、N-イソプロピルアクリルアミドとN、N'-メチレンビスアクリルアミドとの架橋重合体であり、分子内に親水基と疎水基とを有し、そのゾルーゲル相転移温度は35℃である。無機物は、三次元ネットワーク構造を有するシリカ多孔体である。吸着剤は、細孔径1.0〜1.5nmの範囲における細孔容積が0.22cm³/gという細孔特性を有する。

【0038】次に、吸着剤の製造方法について説明する。まず、所定容器の中で、N-イソプロピルアクリル

アミド0.9g、架橋剤であるN、N'-メチレンビスアクリルアミド0.1g、及び重合開始剤である2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル15mgからなるメタノール溶液20cm³を調製した。このメタノール溶液に、ポリN、N'-ジメチルアクリルアミド1.0gを加えた後、更にテトラメトキシシラン2.0g及び0.1N塩酸0.5cm³を加えて24時間室温で撹拌した。

【0039】その後、この溶液を60℃で7日間静置して溶媒を揮発させ、できた透明なゲルをソックスレイで72時間水に浸漬してポリN、N'-ジメチルアクリルアミドを抽出除去した。これにより、三次元ネットワーク構造を有するシリカ多孔体が形成され、その中に、N-イソプロピルアクリルアミドとN、N'-メチレンビスアクリルアミドとの架橋共重合体が分散してなる多孔質複合体、すなわち吸着剤が得られた。

【0040】次に、このようにして得られた吸着剤を車両用空調装置に適用した実施の形態について述べる。図2において、1は車両用空調装置であり、例えば車室内計器盤下部に搭載される。車両用空調装置1の空調ダクト2は、車室内に空調空気を導く空調用通路であり、この空調ダクト2の一端側には内外気を吸入する吸入口4、5が設けられている。吸入口4、5は内外気切替ドア6によって切替開閉される。

【0041】3は送風機であり、その遠心ファン3bをモータ3aによって駆動することにより空調ダクト2内に空気を送風する。一方、空調ダクト2の他端側には、車室内に通ずる複数の吹出用開口部7、8、9が形成されており、開口部切替ドア10、11、12によってそれぞれ切替開閉される。

【0042】送風機3の空気下流側には、室内熱交換器16と、ヒータコア31とが設けられている。室内熱交換器16は、後述する吸着式冷凍サイクル100の蒸発凝縮器60、70にて冷却された熱交換流体により、空調ダクト2内の空気を冷却するものである。ヒータコア31は、加熱されたエンジン冷却水を循環させて、空調ダクト2内の空気を加熱するものである。なお、エアミックスドア31aによってヒータコア31を通過する空気量と、ヒータコア31をバイパスする空気量とが調節されて、車両室内温度調節がコントロールされる。

【0043】続いて、吸着式冷凍サイクル100について詳しく説明する。吸着式冷凍サイクル100は、第1、第2吸着コア20、30、および第1、第2蒸発凝縮器（蒸発器、凝縮器）60、70を備えている。第1吸着コア20及び第1蒸発凝縮器60は第1密閉容器601の内部に收容され、第2吸着コア30及び第2蒸発凝縮器70は第2密閉容器602の内部に收容されている。これら第1、第2密閉容器601、602の内部にはそれぞれ、所定量の水が封入されている。

【0044】第1、第2密閉容器601、602は、第

1、第2吸着コア20、30を收容する第1、第2吸着コア室62、63と、第1、第2蒸発凝縮器60、70を收容する第1、第2蒸発凝縮室66、67とを有する。また、第1、第2密閉容器601、602は、第1、第2吸着コア室62、63と第1、第2蒸発凝縮室66、67とを連通する第1、第2連通部86、87とを有する。第1、第2蒸発凝縮器60、70は、水の蒸発・凝縮を行う装置であり、一方が水を蒸発させる蒸発器として働く際には、他方は水を凝縮する凝縮器として働く。第1、第2蒸発凝縮器60、70は熱交換流体を循環させる第2流体循環路bを介して室内熱交換器16と接続されている。

【0045】図3(a)～(c)に示すように、第1、第2吸着コア20、30の熱交換部201、301は、両端に備えられたヘッダタンク221の間に、熱交換流体（例えば、エンジン冷却水）が流れる複数の扁平形状のチューブ222、およびコルゲート状の伝熱フィン223が交互に積層されている。そして、チューブ222と伝熱フィン223との間の隙間に、本例の吸着剤Sが充填されている。吸着剤Sは、粉末状の各吸着剤を圧粉して造粒した径の均一な粒子であり、該粒状物がチューブ222および伝熱フィン223の表面に接着剤（例えば、エポキシ樹脂）によって接着固定されている。

【0046】なお、図3(b)には、吸着コア20、30の熱交換部201、301のうち、チューブ222を単純化して示してある。図2に示すごとく、エンジンE、第1吸着コア20（または第2吸着コア30）の熱交換部201（または301）、ヒータコア31、ラジエータ32は配管によって直列に接続され、第1流体循環路aを構成している。室内熱交換器16、第1蒸発凝縮器60（または第2蒸発凝縮器70）は配管によって直列に接続され、第2流体循環路bを構成している。

【0047】後述する、放熱器である吸着コア・蒸発凝縮器冷却器（以下、吸着コア冷却器と略す）25、第1吸着コア20（または第2吸着コア30）の熱交換部201（または301）は配管によって直列に接続され、第3流体循環路（冷却用流体循環路）cを構成している。

【0048】後述する蒸気圧縮式冷凍サイクル200、吸着コア冷却器25、及び第1蒸発凝縮器60（または第2蒸発凝縮器70）は配管によって直列に接続され、第4流体循環路（冷却用流体循環路）dを構成している。第3流体循環路cおよび第4流体循環路dは合流部eにて合流し、分岐部fにて分岐している。合流部eの下流側、かつ分岐部fの上流側の合流路gには上記吸着コア冷却器25が設けられている。

【0049】また、第1流体循環路aには電動ポンプ33が、合流路gには電動ポンプ34が、第2流体循環路bには電動ポンプ35がそれぞれ設けられており、図2(a)中矢印方向への熱交換流体の流れを発生させてい

る。第1、第3流体循環路a、cの途中には、四方弁36、37が設けられており、この四方弁36、37によって、第1、第2吸着コア20、30に流入する熱交換流体の供給源をエンジンEまたは吸着コア冷却器25に切り替えるようになっている。換言すれば、四方弁36、37によって第1、第2吸着コア20、30の吸着・脱離行程を切り替えるようになっている。

【0050】流体循環路bおよびdの途中には、四方弁38、39が設けられており、この四方弁38、39によって、第1、第2水凝縮蒸発器60、70から流出する熱交換流体の供給先を室内熱交換器16または吸着コア冷却器25に切り替えるようになっている。換言すれば、四方弁38、39によって第1、第2水凝縮蒸発器60、70による水の蒸発・凝縮を切り替えるようになっている。

【0051】車室外に配され、エンジン冷却水を冷却するためのラジエータ32は、送風ファン43によって送風される外気によって冷却される。サーモスタット42によりエンジン冷却水の温度が所定温度よりも低い場合、エンジン冷却水はバイパス回路41を流れる。

【0052】第1、第2吸着コア20、30は、吸着式冷凍サイクル100及び蒸気圧縮式冷凍サイクル200により温度調節されている。第1、第2蒸発凝縮器60、70は、第1、第2吸着コア20、30によって水が吸着されるときに水を蒸発させ、第1、第2吸着コア20、30によって水が脱離するとき水を凝縮させる。循環路bを流れる熱交換流体は、第1、第2蒸発凝縮器60、70において水の蒸発により蒸発潜熱を奪われることにより冷却され、室内熱交換器16において車室内空気と熱交換を行う。

【0053】また、蒸気圧縮式冷凍サイクル200は、冷媒を圧縮する圧縮機21、高圧の冷媒を送風ファン22aによって送風される外気と熱交換することにより凝縮させる凝縮器22、気液分離を行うレシーバ23、冷媒を減圧する膨張弁24、第1、第2吸着コア20、30および第1、第2蒸発凝縮器60、70を冷却する吸着コア冷却器25から構成される。これらの各機器は配管によって接続され、冷媒回路Rを構成している。なお、蒸気圧縮式冷凍サイクル200の各機器は車室外（エンジンルーム内）に設置される。

【0054】吸着コア冷却器25において、膨張弁24において減圧された低温の冷媒（約20～25℃程度）と、合流路gを通過する冷媒とが接触するように冷媒通路が形成されている。そのため、吸着コア冷却器25において、第1、第2吸着コア20、30における水の吸着熱および第1、第2蒸発凝縮器60、70における水の凝縮熱は、膨張弁24下流側の低温の冷媒に吸熱される。

【0055】次に、上記車両用空調装置の作動について説明する。吸着式冷凍サイクル100は、第1吸着コア

20が吸着行程、第2吸着コア30が脱離行程を行う第1行程と、第1吸着コア20が脱離行程、第2吸着コアが吸着行程を行う第2行程とを、所定時間（例えば、60秒）毎に交互に行う。即ち、電動ポンプ33～35が作動し、流体循環路a～dに熱交換流体を循環させるとともに、四方弁36～39を図2（b）中実線位置とすることにより第1行程が行われる。

【0056】この第1行程では、エンジンEのエンジン冷却水（約90℃）が流体循環路aを経て第2吸着コア30の熱交換部301に循環されるので、第2吸着コア30の吸着剤Sが加熱され、水を脱離させる。この吸着剤Sから脱離された水は第2蒸発凝縮器室67に流入する。この際、第2蒸発凝縮器70を通過する熱交換流体は、吸着コア冷却器25により冷却されているため、第2凝縮器室67において上記の水は凝縮される。このように吸着剤Sから水が脱離されることにより、吸着剤S付近の相対湿度は約0.08となり、再生される。

【0057】一方、第1吸着コア20は吸着コア冷却器25により冷却されているため、この第1吸着コア20の吸着剤Sは水を吸着する。その結果、第1吸着コア室62、第1連通部86、第1蒸発凝縮室66によって形成される空間の圧力が下がり、第1蒸発凝縮室66内の水は蒸発する。

【0058】この際、第1蒸発凝縮器60では、熱交換流体が水に蒸発潜熱を奪われて冷却される。この冷却された熱交換流体を、流体循環路bを経て室内熱交換器16へと流入させる。これにより、空調ダクト2を流れる空気は、室内熱交換器16内を流れる冷却された熱交換流体により冷却、除湿される。このように吸着剤Sに水が吸着されることにより、吸着剤S付近の相対湿度は約0.30となる。

【0059】第2行程は、四方弁36～39を図2

（b）中点線位置とすることにより行われる。なお、この第2行程では、上記した第1行程の吸着と脱離、蒸発と凝縮とが入れ替わるのみであるため、第2行程の説明は省略する。第2行程では、第1吸着コア20が第1行程において吸着した水が脱離し、第1行程において再生された第2吸着コア30が水を吸着する。本車両用吸着装置は、第1、第2吸着コア20、30の一方で水を吸着させ、他方で吸着剤を再生させることを同時に行う装置であり、冷房の連続運用をする。

【0060】次に、本例の作用及び効果について説明する。本例の吸着剤は、毛細管現象とゾルーゲル相転移との併用により水を吸着する多孔質複合体である。そのため、この2つの機能を単独で用いる場合よりも高い水吸脱着性能を発揮できる。そのため、本例の吸着剤は水の吸脱着性能に優れている。

【0061】また、ゾルーゲル相転移を生じ得る有機物は架橋重合体であり、これは、無機物の三次元ネットワーク構造の中に分散し、該構造の中に支持される。ゆえ

に、水吸着による架橋重合体の膨潤が抑制される。

【0062】また、上記の吸着剤を車両用空調装置に用いた場合には、冷却によって吸着剤Sが水の吸着を効率よく行う。そのため、吸着室冷凍サイクル100が効率よく作動し、車室内空気が効率よく冷房される。また、吸着剤Sは、加熱により水脱離を効率よく行い、再生能力も高い。

【0063】従って、本例の吸着剤を用いることにより、吸着コア及び蒸発凝縮器が優れた冷房性能を発揮し、冷房性能に優れた車両用空調装置を提供することができる。また、架橋重合体は、無機物の三次元ネットワーク構造に支持されているため、水吸着による膨潤が少ない。従って、吸着剤Sを収容する吸着コアの小型化を図ることができる。

【0064】実施形態例2

次に、本発明の吸着剤の吸水性能について測定した。本発明の吸着剤は、実施形態例1と同様の吸着剤である。比較のために、珪酸ソーダ及び硫酸と反応させた後焼成してシリカゲルを製造し、このシリカゲルの吸水性能についても測定した。

【0065】上記の本発明及びシリカゲルについて、図4に示す水吸着等温線を得た。図4より明らかなように、本発明の吸着剤は、シリカゲルよりも優れた吸水性能を有していた。特に、車両用空調装置の作動環境の相対湿度の領域 ($P/P_0 = 0.08 \sim 0.3$) 内における吸水性能が高かった。

【0066】実施形態例3

次に、本発明の吸着剤と、比較用の吸着剤との吸水性能について測定した。本発明の吸着剤は、実施形態例1と同様の吸着剤である。

【0067】一方、比較用の吸着剤は、以下に示す製造方法によって製造した。N-イソプロピルアクリルアミド、重合開始剤である2, 2'-アソビス (イソプロチロニトリル) のメタノール溶液中に、テトラメトキシシランおよび酸触媒である0.1N塩酸を添加し、室温下で約3時間攪拌し、加水分解重合反応を行った。続いて、このようにして得られた均一な溶液を約60℃で7日間放置し、N-イソプロピルアクリルアミドの重合反応を行うとともに、溶媒を揮発させ、無色透明なゲル状の固体を得た。このようにして得られた無機-有機複合体を600℃で約24時間焼成した。

【0068】この製造方法により、比較用の吸着剤、即ち、細孔径が1.0nm以上1.5nm以下の細孔が占める細孔容積が0.36cm³/gである多孔質複合体 (平均細孔径1:27nm) を得た。なお、平均細孔径および細孔容積については、窒素吸着法により測定し

た。

【0069】このようにして得られた本発明及び比較例の吸着剤について、図5に示す水吸着等温線を得た。図5より明らかなように、本発明の吸着剤は、比較用の吸着剤よりも優れた吸水性能を有していた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における、有機物のゾル-ゲル相転移点の説明図。

【図2】実施形態例1の車両用空調装置の概略全体構成図(a)、吸着式冷凍サイクルの構成図(b)。

【図3】実施形態例1における密閉容器の、一部破断図(a)、吸着コアの斜視図(b)、及び吸着コアのチューブと伝熱フィンとの間に吸着剤が充填された状態を示す説明図(c)。

【図4】実施形態例2における、本発明の吸着剤及び従来例としてのシリカゲルの水吸着等温線を示す図。

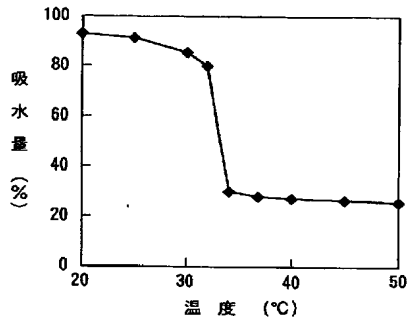
【図5】実施形態例3における、本発明の吸着剤及び比較用の吸着剤の水吸着等温線を示す図。

【符号の説明】

- 1... 車両用空調ユニット,
- 16... 室内熱交換器,
- 2... 空調ダクト,
- 20... 第1コア,
- 22... 凝縮器,
- 23... レシーバ,
- 24... 膨張弁,
- 25... 吸着コア冷却器,
- 30... 第2コア,
- 36~39... 四方弁,
- 60... 第1蒸気凝縮器,
- 62... 第1吸着コア室,
- 63... 第2吸着コア室,
- 66... 第1蒸気凝縮室,
- 67... 第2蒸気凝縮室,
- 70... 第2蒸気凝縮器,
- 86... 第1連通部,
- 87... 第2連通部,
- 100... 吸着式—冷凍サイクル,
- 200... 蒸気圧式冷凍サイクル,
- 201, 301... 熱交換部,
- 222... チューブ,
- 223... 伝熱フィン,
- 601... 第1密閉容器,
- 602... 第2密閉容器,
- S... 吸着剤,
- E... エンジン,

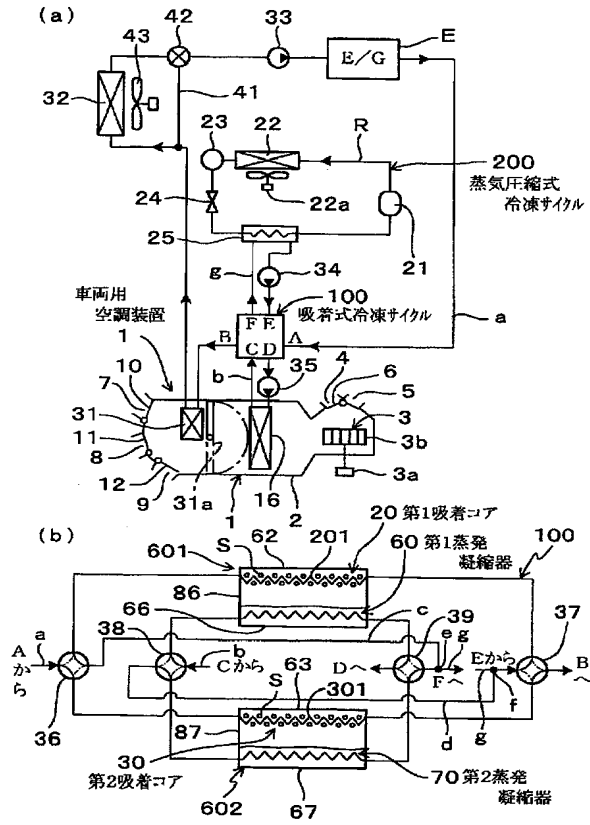
【図1】

(図1)



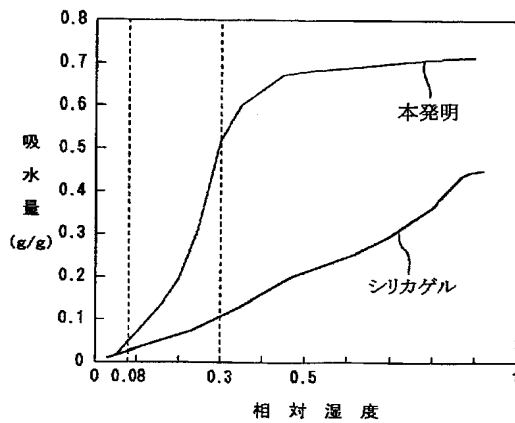
【図2】

(図2)



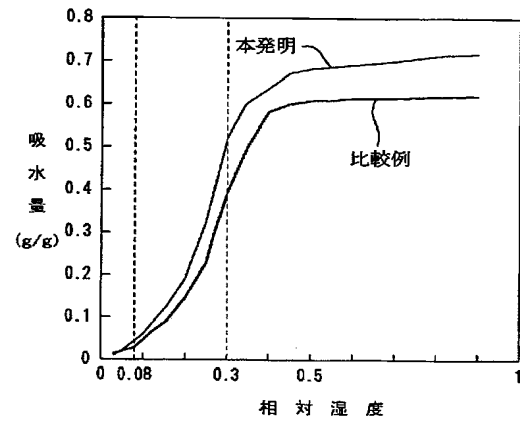
【図4】

(図4)

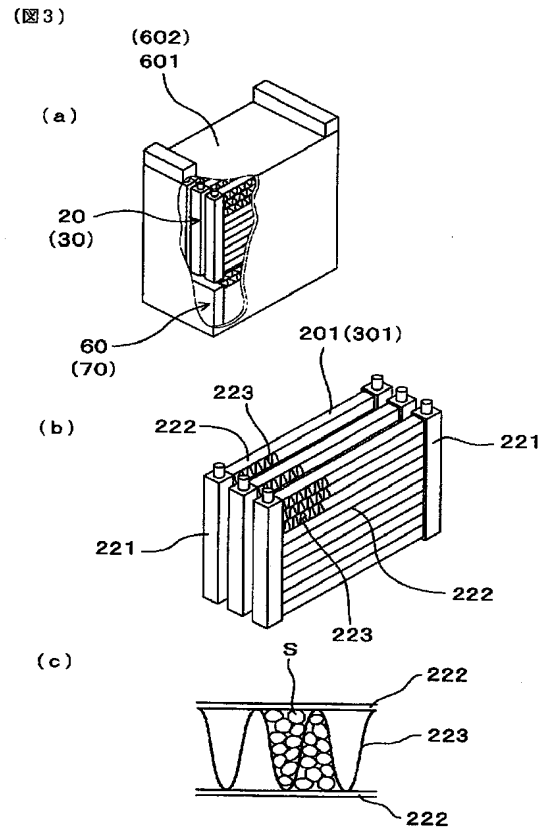


【図5】

(図5)



【図 3】



フロントページの続き

| (51) Int. Cl. 7 | 識別記号 | F I | テームト (参考) |
|-----------------|------|----------------|-----------|
| C 0 8 L 101/00 | | C 0 8 L 101/00 | |
| C 0 9 K 3/00 | | C 0 9 K 3/00 | N |
| 5/02 | | 5/02 | |
| 5/04 | | 5/04 | |
| F 2 5 B 17/08 | | F 2 5 B 17/08 | Z |

(72) 発明者 河野 欣
愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会
社デンソー内

(72) 発明者 小坂 淳
愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会
社デンソー内

(72) 発明者 佐藤 英明
愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会
社デンソー内

(72) 発明者 中條 善樹
京都府京都市左京区西葛町 2 番地

F ターム (参考) 3L093 NN03 PP15 PP18 QQ01 RR03
RR05
4G066 AA20C AA22C AA23C AC02B
AC12B AC17B BA09 BA25
GA43 DA03 FA07 FA21 FA26
4J002 AB011 BE001 BG131 CH021
DE096 DE136 DE146 DJ016
FD016 GD02 GN00



US006562754B1

(12) **United States Patent**
Inagaki et al.

(10) **Patent No.:** **US 6,562,754 B1**
(45) **Date of Patent:** **May 13, 2003**

(54) **PROCESS FOR MAKING AN ADSORBENT**

(75) **Inventors:** **Koji Inagaki**, Toyota (JP); **Masaru Urushihara**, West Bloomfield, MN (US); **Yasushi Kouno**, Nagoya (JP); **Atsushi Kosaka**, Okazaki (JP); **Hideaki Sato**, Anjo (JP); **Yoshiki Chujo**, Kyoto (JP)

(73) **Assignee:** **Denso Corporation**, Kariya (JP)

(*) **Notice:** Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) **Appl. No.:** **09/527,713**

(22) **Filed:** **Mar. 17, 2000**

(30) **Foreign Application Priority Data**

Mar. 19, 1999 (JP) 11-076667
Sep. 7, 1999 (JP) 11-252930

(51) **Int. Cl.⁷** **B01J 20/22**

(52) **U.S. Cl.** **502/401; 502/407**

(58) **Field of Search** 502/400, 401,
502/407, 415, 150, 152

(56)

References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

5,079,274 A * 1/1992 Schneider et al. 521/146
5,599,759 A * 2/1997 Inagaki et al. 423/325
5,744,421 A * 4/1998 Robinson et al. 502/416
6,297,293 B1 * 10/2001 Bell et al. 423/445 R

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

JP A-5-310413 11/1993
JP A-6-322278 11/1994
JP B2-2574049 10/1996

* cited by examiner

Primary Examiner—Stanley S. Silverman

Assistant Examiner—Edward M. Johnson

(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Harness, Dickey & Pierce, P.L.C.

(57)

ABSTRACT

An adsorbent which desorbs water by being heated and adsorbs water by being chilled, comprising a porous body having a pore volume of not less than 0.2 cm³/g and a pore size from 0.6–1.6 nm. This adsorbent is good for an adsorptive-type refrigeration apparatus, used in an automotive air conditioner, which has an adsorbing core.

1 Claim, 4 Drawing Sheets